

2027 年度（令和 9 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系 ソフトマテリアルプログラム）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 7 ページまであります。解答用紙は、3 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
4	高分子合成
5	高分子物理化学
6	高分子材料物性

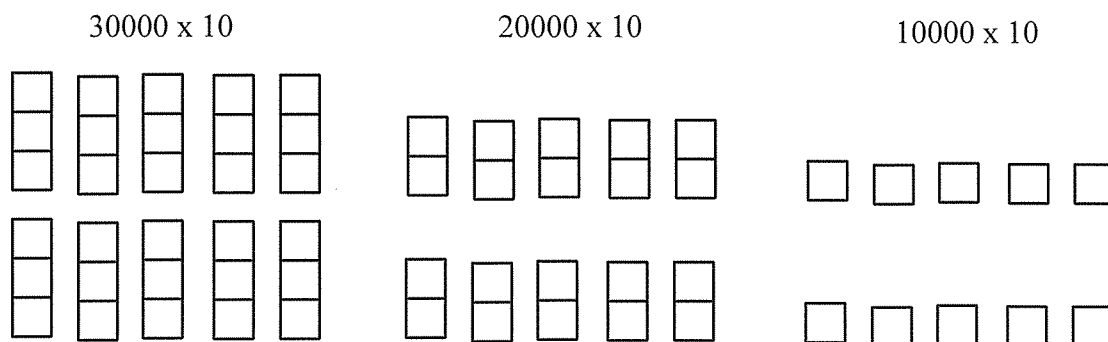
4. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 3 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
6. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
7. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8. コンパス及び定規等は、使用できません。
9. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
10. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
11. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
12. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

問題4 高分子合成

設問すべてについて解答すること。

高分子化学の始まりは、巨大分子の存在が証明されたときからであり、その性質は分子量（重合度）に大きく依存している。高分子の分子量測定は希薄溶液の性質に基づいたものが多く、その一つにア法がある。半透膜で隔てた溶液と溶媒をおくとアが生じ、この圧力は溶液中の分子の数に比例するから数平均分子量（ M_n ）を求めることができる。その他には、コロイド溶液のチンダル現象を応用したイ法や遠心分離の原理を応用したウ法があり、重量平均分子量（ M_w ）を求めることができる。また、古くから用いられている粘度法がある。まず、①高分子溶液が垂直に立てた毛管の中を流下する時間 t を測り、それを溶媒の流下時間 t_0 と比べると比粘度（ η_{sp} ）を求めることができる。次に、② η_{sp} を濃度 c で割った値（ η_{sp}/c ）についていくつかの濃度で実際に測定を行い、これを無限に薄い濃度へ外挿した値（ $[\eta]$ ）を求める。③ $[\eta] = KM^\alpha$ の関係があることが見出されている（ K と α は、高分子の種類、溶媒、温度によって決まる固有の値であり、 M は粘度平均分子量である。）ので前述のいずれかの直接的手法によって分子量を測定すれば、同種の別の高分子の M を求めることができる。④高分子化合物の分子量には分布があり、分子量 M_i の分子が N_i 個存在する場合、 $M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$ であらわされる平均値である。一方、 M_w は、 $M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$ のように計算される。

- (1) 空欄 ア から ウ に当てはまる適当な語を記せ。
- (2) 下線①について、比粘度 η_{sp} を t と t_0 を使って記せ。
- (3) 下線②について、この値（ $[\eta]$ ）を何というかを記せ。
- (4) 下線③について、 $[\eta] = 42 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $K = 0.07$ 、 $\alpha = 0.5$ の場合の M を算出せよ。
- (5) 下線④について、分子量 3 万、2 万、1 万の高分子をそれぞれ 10 個有する混合物を下図のように示した。分子量の大きい部分と小さい部分に分子数（実線）および重量（点線）で半分に分けよ（解答用紙に図示すること）。また、この混合物の M_n と M_w を算出し、整数で記せ。ただし、導出過程も記述すること。



有機化学の教科書に記載される求核付加反応は、カルボニル基に対するものがほとんどであるが、 α,β -不飽和カルボニル化合物への連続的な求核付加反応が「エ」重合だといえる。例えば、アルキルリチウムや「オ」試薬は反応性が高く、前者はスチレンの⑤重合開始剤となる。その時、開始剤の一部であった Li^+ は、繰り返し重合反応に関与し続け、単に開始をするだけにとどまらない。一方、反応を加速させる触媒は、反応前後で構造の変化はなく、この点が開始剤と異なる。「オ」試薬の次に⑥反応性の高い開始剤はアミンである。

- (6) 空欄 「エ」と「オ」に当てはまる適当な語を記せ。
- (7) 下線⑤に関して、重合開始剤の種類とビニルモノマーの反応性を表にまとめた研究者の名前を記せ。
- (8) 下線⑥に関して、アンモニア 1 分子とアクリル酸メチル 3 分子の求核付加反応が完全に進行し分岐化合物が生成したとき、その化学反応式を記せ。その反応における電子の流れも矢印で示すこと。
- (9) (8) で得られた分岐化合物のメチルエステルと過剰量のエチレンジアミンを反応させた後、もう一度、過剰量のアクリル酸メチルを反応させると分岐した枝の数は何本か記せ（反応率は 100% とする）。
- (10) (9) において、各反応率が 100% にならない場合、分岐構造の欠損が生じる。その構造欠損を分析する手法を考え、70 字以内で記述せよ（ただし、その分析法の欠点を解答に含めること）。

異なるモノマーの重合ではなく、側鎖に官能基を有する高分子の官能基変換を行えば、重合度は変化せず、別の高分子に誘導できる。ポリ（酢酸ビニル）からポリ（ビニルアルコール）への変換はその代表である。⑦ポリ（ビニルアルコール）のその他の合成法としては、アセチレンを重合しその官能基変換を行う方法が提案できる。官能基変換率を制御すれば性質の異なるポリ（ビニルアルコール）が合成でき、使用用途が大きく広がる可能性を秘めている。

- (11) 下線⑦に関して、この高分子反応の化学反応式を記せ。
- (12) 下線⑦に関して、この高分子反応の欠点を得られる高分子の一次構造の観点から 70 字以内で記述せよ。
- (13) 下線⑦に関して、ここに記した方法以外のポリ（ビニルアルコール）の合成法を化学反応式を用いて記せ。

問題5 高分子物理化学

設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。導出過程も記すこと。

(1) 高分子を N 個のステップからなるランダムウォーク(自由連結鎖)とみなし、各結合ベクトルを $\mathbf{b}_i$ 、結合の長さを b として、理想鎖の平均二乗末端間距離の平方根 R が $R = bN^{\frac{1}{2}}$ で与えられることを導け。

(2) 溶媒中に溶けている高分子鎖(実在鎖)が、どの程度の大きさになるかを決定するための自由エネルギー(F)の式は、分子鎖が縮もうとする力($F_{elastic}$)と分子鎖が広がろうとする力($F_{interaction}$)の2つの項の和で表される。それぞれの項は末端間距離 R に対して以下のような近似式で表される。

$$F_{elastic} = k_B T \left(\frac{R^2}{Nb^2} \right) \qquad F_{interaction} = k_B T \left(\frac{vN^2}{R^3} \right)$$

k_B : ボルツマン定数 T : 絶対温度 v : (3)のア パラメータ

良溶媒中で平衡状態の時には、自由エネルギー(F)が最小になる末端間距離 R をとるため、 R で微分して0と置くと次の式が得られる。

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$$

この関係から、平衡状態の高分子の末端間距離 R を表す式を示せ。

(3) ア ～ ウ に適切な語を入れて文章を完成させよ。イ と ウ は選択肢から選べ。

上の(2)で求めた良溶媒中の実在鎖の N の指数と(1)の理想鎖の N の指数を比較した場合、(2)の実在鎖の場合の方が ア 効果で高分子鎖が イ するので指数が ウ なる。

イ の選択肢 (膨張 ・ 収縮) ウ の選択肢 (小さく ・ 大きく)

(4) 理想鎖の末端間距離に対する良溶媒中の実在鎖の末端間距離の比 $\frac{\text{実在鎖の末端間距離 } R}{\text{理想鎖の末端間距離 } R}$ で膨張倍率を表すことができる。

- (a) この膨張倍率における N の指数を求めよ。
- (b) 膨張倍率が1の時の状態を何というか。
- (c) 膨張倍率が1より小さくなる時はどのような時か説明せよ。

II 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。導出過程も記すこと。

(1) 表面張力 γ [mN/m] で密度 ρ [g/cm³] の液体の表面から、内径 a [mm] の毛細管を垂直に差し入れたところ、毛細管内の液面は高さ h [mm] だけ変化した。変化後は、毛細管内壁の表面張力による毛管力と、毛細管内にある液体に働いている重力とが釣り合っている。重力加速度を g [m/s²] とし、毛細管の内壁の静的接触角 θ を求める式を示せ。

(2) (1) で得られた関係式を用いて、密度 $\rho = 1.0$ [g/cm³]、表面張力 $\gamma = 72.8$ [mN/m] の水の挙動に関する次の問題(a)と(b)を解け。重力加速度 $g = 9.8$ [m/s²] とし、必要であれば、三角関数表を使用せよ。

(a) 内径 $a = 4.0$ mm のガラス製の毛細管では高さ $h = 4.0$ mm まで上昇した。この毛細管内壁の静的接触角 θ を求めよ。

(b) 内径 $a = 4.0$ mm で内壁の静的接触角 $\theta = 116^\circ$ のテフロン製の毛細管を用いた場合の高さ h の変化量を有効数字二桁で求め、その挙動を説明せよ。

(3) 表面張力 γ [mN/m] は表面自由エネルギー [m/m²] とも言い換えられる。では、半径 R [m] の液滴 1 個を、全体の体積を変えずに同じ半径 r [m] の微小液滴 27 個に分裂させた。分裂後の表面自由エネルギー増加分 [m] を液体の表面張力 γ [mN/m] と半径 R [m] を用いて表せ。

(4) 表面張力 γ が温度上昇に伴って減少する理由を、分子間相互作用の観点から説明せよ。

また、その温度依存性について、低分子液体と高分子液体の場合を比較し、それぞれの特徴を述べよ。

角度	COS(角度)	角度	COS(角度)
1	1.00	46	0.69
2	1.00	47	0.68
3	1.00	48	0.67
4	1.00	49	0.66
5	1.00	50	0.64
6	0.99	51	0.63
7	0.99	52	0.62
8	0.99	53	0.60
9	0.99	54	0.59
10	0.98	55	0.57
11	0.98	56	0.56
12	0.98	57	0.54
13	0.97	58	0.53
14	0.97	59	0.52
15	0.97	60	0.50
16	0.96	61	0.48
17	0.96	62	0.47
18	0.95	63	0.45
19	0.95	64	0.44
20	0.94	65	0.42
21	0.93	66	0.41
22	0.93	67	0.39
23	0.92	68	0.37
24	0.91	69	0.36
25	0.91	70	0.34
26	0.90	71	0.33
27	0.89	72	0.31
28	0.88	73	0.29
29	0.87	74	0.28
30	0.87	75	0.26
31	0.86	76	0.24
32	0.85	77	0.22
33	0.84	78	0.21
34	0.83	79	0.19
35	0.82	80	0.17
36	0.81	81	0.16
37	0.80	82	0.14
38	0.79	83	0.12
39	0.78	84	0.10
40	0.77	85	0.09
41	0.75	86	0.07
42	0.74	87	0.05
43	0.73	88	0.03
44	0.72	89	0.02
45	0.71	90	0.00

Ⅲ 次の文章を読んで（１）～（４）の問いについて答えよ。

融点とは結晶相が熱により秩序を失い液体（融体）へ転移する温度である。結晶秩序の崩壊により引き起こされるが、高分子では結晶サイズ分布や不完全結晶のため広い温度範囲で観測されやすい。非晶性高分子には長距離秩序をもつ結晶相が存在しないため、結晶融解に対応する一次転移がない。その代わり分子鎖セグメント運動が活発化するガラス転移温度 T_g を示す。

まず、立体規則性をもつポリプロピレンについて考える。 体は無秩序で非晶性となり、明確な融点を示しにくい。 体は特に立体規則性が高いため、液体を冷却して結晶化させると、高分子鎖が折りたたまれた板状結晶を形成する。冷却過程において、急冷と徐冷では、融点が高いのは で結晶化させた方である。また、分岐構造を導入すると融点は なる。

次に、 体のポリプロピレンとナイロン 6 を比較すると、融点が高いのは であり、その理由は である。ナイロン 6 とナイロン 46 を比較すると、融点が高いのは であり、その理由は である。

（１） ～ に適切な語を入れよ。

（２） に入る理由を 50 字以内で説明せよ。

（３） ナイロン 6 とナイロン 46 の化学構造を記せ。また、 に入る理由を、50 字以内で説明せよ。

（４） 下線部について、以下の 4 種類の高分子を T_g の高い順に不等式を用いて並べよ。

ポリプロピレン (PP)

ポリエチレンテレフタレート (PET)

ポリスチレン (PS)

ポリジメチルシロキサン (PDMS)

問題6 高分子材料物性

設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

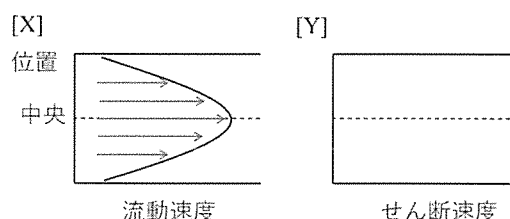
長さ L 、均一な円形断面(面積 S)を持つ円筒状の物質を、長さ方向に ΔL だけ伸長変形させ、力 f が生じた場合を考える。この時、公称ひずみは あ、真ひずみは い で表わされる。微小変形では断面積は変化しないと見做し、伸長応力は う、伸長弾性率は え となる。ある程度変形量が大きいと断面積の変化を無視できないが、^①物質のポアソン比 μ が お であれば体積変化は無視できるため、断面積は か となり、伸長応力は き となる。

次に、一辺の長さが a の立方体の物質を、ある一つの面に対して長さ Δa だけせん断変形させ、力 f が生じた場合、せん断ひずみは く、せん断応力は け となり、せん断弾性率は こ となる。また同じ立方体の物質の一つの面を、一定速度 v でせん断変形させて力 f を生じさせた場合、せん断速度は さ、せん断応力は け となり、せん断粘度は し と表わすことができる。

(1) 空欄 あ ～ し に当てはまる式や数字を答えよ。

(2) 下線部①に関して、ポアソン比 μ が お である場合を「非圧縮性」と呼ぶ。この条件を満たす高分子材料の例を一つ挙げよ。

(3) 右図[X]のような速度場でせん断流動が生じている時、せん断速度の分布を図[Y]で示せ。



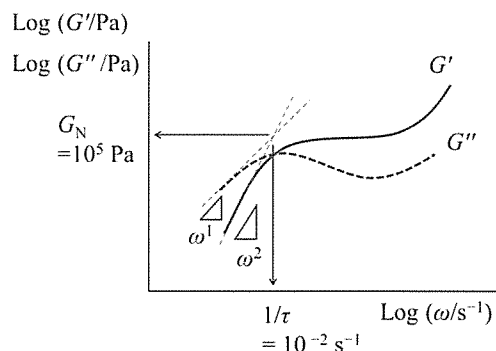
II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 粘弾性物質の応力とひずみの関係を表す最も単純な力学模型として、弾性要素であるバネと粘性要素であるダッシュポットを組み合わせたマクスウェル模型とフォークト模型がある。

(a) 1つのバネと1つのダッシュポットを用いたとき、① 時間0で一定の応力を印加した後のひずみの時間変化、② 時間0で一定のひずみを印加した後の応力の時間変化、を表す模型として妥当なものは、マクスウェル模型とフォークト模型のどちらか、それぞれ答えよ。

(b) ①、②、それぞれの時間変化はどのようなグラフになるか、簡単に図示せよ。

(2) 右図は、絡み合い分子量以上の分子量を持つある高分子溶融体における、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' の角周波数 ω 依存性である。図のように低周波数側のデータから終端緩和に関する緩和時間 τ と、ゴム状平坦弾性率 G_N を決定できる。図のような数値が得られた時、この高分子溶融体の粘度の値を計算せよ。



(3) 絡み合い状態の高分子の濃厚溶液に棒を差し込

み回転させると、溶液が棒に巻き付く現象が観測される場合がある。このような現象を何と呼ぶか答えよ。また、この現象が生じる要因を2行程度で説明せよ。

III 以下の文章を読み、次の（１）～（４）の問いについて答えよ。

高分子材料は結晶性の違いから、非晶性高分子と結晶性高分子に大別される。どちらもガラス転移温度 T_g を持ち、その値は主に分子構造によって決定されるが、①分子量や成形方法、フィルム厚みなどにも影響される。さらに同じ物質であっても、② T_g の値は測定条件の影響を受けるため、文献値などと比較する場合は注意が必要である。③結晶性高分子の場合は結晶融点 T_m が存在するが、全てが結晶化することはほとんどなく、一部は非晶状態で存在しているため T_g も観測される。 T_g や T_m は動的粘弾性測定や示差走査熱量測定などにより測定することができる。

- （１）下線部①に関して、 T_g と分子量 M には以下の Fox-Flory の関係がある。 $T_{g,\infty}$ は分子量無限大極限のガラス転移温度、 K は定数（例えば、ポリスチレンの場合は $K=1.7 \times 10^5$ ）である。なぜこのような関係になるのか、「高分子鎖の末端」という語を用いて 2 行程度で説明せよ。

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M}$$

- （２）下線部②に関して、動的粘弾性測定の場合、印加するひずみの周波数によって、 T_g の値は変化する。周波数が高くなると T_g はどのように変化するか、理由とともに 2 行程度で説明せよ。
- （３）下線部③に関して、同程度の分子量であっても、結晶性高分子は非晶性高分子と異なる貯蔵弾性率 E' の温度依存性を示す。(A)非晶性高分子と、(B)結晶性高分子の場合、どのようなグラフが描けるか、縦軸を E' 、横軸を温度 T として、同じグラフ内に図示せよ。それぞれの高分子は絡み合い点間分子量よりも十分に高い分子量を持つとせよ。図中には、 T_g や T_m の位置、高分子の状態（ガラス状態、ゴム状態）も示すこと。
- （４） T_g が -80°C のポリブタジエンと 100°C のポリスチレンが 1:1 の組成比で構成された共重合体を考える。(C)ランダム共重合体と(D)ブロック共重合体の貯蔵弾性率 E' の温度変化を同じグラフ内に図示せよ。図中に、特徴となる T_g を数値で適宜記すこと。

IV 次の（１）～（４）の説明文を読み、下線部の正誤を記せ。誤である場合は正しい説明を答えよ。

- （１）フェノール樹脂やエポキシ樹脂などの化学架橋を持つ高分子は、ガラス転移温度以上の高温で溶融するため、成形加工が可能である。
- （２）ボルツマンの重ね合わせの原理を用いて、異なる温度での貯蔵弾性率の周波数依存性データのマスターカーブを作成することで、異なる温度での粘弾性特性の予測が可能となる。
- （３）一般に、高分子材料は金属材料に比べて軽量であり、熱膨張係数が小さい。
- （４）高分子材料における脆性破壊とは、破断に至るまでに大きな塑性変形を伴う破壊のことであり、破断直前には試料断面が収縮するネッキングが観測される。